Katalytische Reduktion organischer Halogenverbindungen, eine neue Aldehydsynthese, Synthese des Gallusaldehyds

---

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt
von der Philosophischen Fakultät
der
Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Von

Fritz Zetzsche
aus Berlin

Tag der Promotion: 4. Februar 1918

Referenten:

Prof. Dr. Beckmann
Prof. Dr. Thoms

Emil Ebering, Berlin NW 7, Mittelstraße 29

Meinen lieben Eltern

Theoretischer Teil.

Der Ersatz des Halogenatoms in organischen Verbindungen durch das Wasserstoffatom vermittels nascierenden Wasserstoffs ist frühzeitig entdeckt worden. So hat Melsens[1] Trichloressigsäure durch Kaliumamalgam und Wasser zu Essigsäure reduziert. Einige Jahre später entdeckten dann A. W. Hofmann und Kolbe[2], daß sich im Jodbenzol durch Kaliumamalgam das Halogen ebenfalls durch Wasserstoff ersetzen läßt. Mit der weiteren Entwicklung und dem Ausbau der organischen Chemie sind zahlreiche Methoden entdeckt worden, nach denen sich der Ersatz des Halogens gegen Wasserstoff durchführen läßt. Die Entdeckung, daß man Wasserstoffgas durch Vermittlung von Katalysatoren, wie fein verteiltes Platin, Palladium, Nickel u. a. aktivieren könne, und daß solch aktivierter Wasserstoff genau wie nascenter wirke, brachte dann mit sich, daß diese Entdeckung auch auf den Ersatz des Halogens in organischen Verbindungen ausgedehnt wurde. Näher untersuchten die Einwirkung des aktivierten Wasserstoffs jedoch erst Sabatier und Mailhe[3]. Diese Forscher unterwarfen zahlreiche organische Halogenverbindungen der Reduktion nach dem von Sabatier und Senderens entdeckten Verfahren mittels Nickels im gasförmigen System. Sie erhielten so z. B. aus Chlorbenzol Benzol, aus Nitrochlorbenzol Anilinchlorhydrat. Doch mehrfach

1. Melsens, Journ. d. pharm. 1842. I. 1. 157,
2. A. W. Hofmann, A. 67, 76 (1848).
3. Sabatier u. Mailhe. C. r. 138, 245 (1904).

halogensubstituierte Verbindungen ergaben keine einheitlichen Reaktionsprodukte, Trichlorphenol lieferte z. B. etwa 70 Prozent Phenol, daneben Chlorphenole, unter denen sich hauptsächlich o-Chlorphenol befand; aliphatische Halogenderivate[4] ergaben nach dem Sabatier-Senderenschen Verfahren hauptsächlich Zersetzungsprodukte.

Als durch die schönen Untersuchungen von Fokin, Willstätter, Paal, Skita, Wohl, v. Bayer u. a. die katalytische Reduktion mit Edelmetallen vom gasförmigen auf das flüssige System übertragen war, konnte man nach den Ergebnissen der Versuche von Sabatier und Mailhe einen gleichen Erfolg für das flüssige System erwarten. Jedoch unter den zahlreichen Körpern, die vorgenannte Forscher der Hydrierung unterworfen haben, berichten nur R. Willstätter und O. Hatt[5] über halogenierte Körper. Die Verfasser geben an, daß bei der Reduktion von Chlortoluol in Eisessig nach einiger Zeit und Aufnahme von $1\frac{1}{2}$ Atomen Wasserstoff jede weitere Aufnahme unterbleibt. Im Reaktionsgefäß tritt viel Chlorwasserstoff auf. Aehnliche Erfahrungen machten sie mit dem Allylbromid. Doch wurde die Erscheinung nicht weiter untersucht. Ungefähr zur selben Zeit erhielt C. Ottmers[6] aus dem ungesättigten Isopinoldibromid nach dem Zusatz eines säurebindenden Mittels wie Chinolin und anderen Dihydroisopinol, nachdem ohne den Zusatz von Chinolin nur Dihydroisopinoldibromid erhalten war. Ein anderer Schüler von Wallach, Hallstein[7], reduzierte nach Skita 9 Brom Δ 1.8.(9) — menthadiën zu p-Menthan.

E. Ott[8] wandte die Fokin-Willstättersche Methode zur

4. C. r. 138, 407 (1904).
5. R. Willstätter u. O. Hatt, B. 45, 1477 (1912).
6. C. Ottmers Dissertation. Göttingen 1912. S. 63 ff.
7. A. Hallstein Dissertation, Göttingen 1913, S. 11 u. 19.
8. E. Ott. B. 46, 2172 (1913).

Reduktion des Chlormaleinsäurechlorids an. Er arbeitete in ätherischer Lösung und ohne Zusatz von säurebindenden Mitteln und entfernte den gebildeten Halogenwasserstoff, der die Reduktion nach einiger Zeit hemmte, durch Evakuieren. Er erhielt auf diese Weise als Endprodukt n-Buttersäure.

Bei all diesen Ergebnissen handelte es sich jedoch nur um vereinzelte Fälle, deren allgemeine Gültigkeit noch nicht festgestellt war. Zusammenhängend haben über dieses Gebiet zuerst Busch und Stöve[9] und fast gleichzeitig W. Börsche und G. Heimbürger[10] gearbeitet. Letztere erhielten u. a. in alkoholischer, saurer Lösung statt des erwarteten ω-Bromaethylbenzols aus ω-Bromstyrol glatt Aethylbenzol; und aus Benzylchlorid-Toluol. Busch und Stöwe haben ihre Beobachtungen zu einer schönen quantitativen Bestimmungsmethode für organisch gebundenes Halogen bei Gegenwart von Alkali ausgebaut und berichten über fast 40 organische Halogenverbindungen, in denen sie nach dieser Methode quantitativ das Halogen bestimmt haben. C. Kelber[11] hat dann diese quantitative Bestimmungsmethode noch dadurch vereinfacht, daß es ihm gelang, die bis dahin ausschließlich verwandten Edelmetallkatalysatoren durch das wesentlich billigere Nickel zu ersetzen.

Als ich mich auf Veranlassung von Herrn Dr. K. W. Rosenmund im pharmazeutischen Institut der Universität Berlin im Frühjahr 1915 der Aufgabe unterzog, die bis dahin nur, wie schon gesagt, vereinzelt beobachteten Fälle des katalytischen Halogenersatzes organischer Verbindungen durch Wasserstoff auf ihre allgemeine Verwandbarkeit zu unter-

9. Busch u. Stöve, Z. f. ang. Chem. 27, 432 (1914 u. B. 49, 1063 (1916).

10. W. Börsche u. G. Heimbürger, B. 48, 452—58 (1915).

11. C. Kelber, B, 50, 305 (1917).

suchen, waren mir, wie auch W. Börsche und G. Heimbürger[12], die bis dahin noch unveröffentlichten Arbeiten der Mitarbeiter von Wallach (l. c.) und das kurze Referat über die Untersuchungen von Busch und Stöwe in d. Z. f. ang. Chemie unbekannt geblieben. Bei Kriegsausbruch lagen die nachstehend im ersten Teil angeführten Ergebnisse bereits vor. Leider verhinderte meine Einziehung zum Heeresdienste die Bekanntgabe meiner Ergebnisse, so daß W. Börsche und G. Heimbürger, Busch und Stöve und auch C. Kelber ihre Untersuchungen, die teils gleichzeitig, teils später als meine begonnen waren, vor der Bekanntgabe der meinigen veröffentlichen konnten.

Nachstehend wird behandelt im

Teil I. Die katalytische Reduktion organischer Halogenverbindungen;

Teil II. eine neue Aldehydsynthese;

Teil III. die Synthese des Gallusaldehyds.

I.

Der Zweck dieser Untersuchungen war ein mehrfacher.

1. Ueberführung organischer Halogenverbindungen in die ihnen zugrunde liegenden halogenfreien;
2. Darstellung gesättigter Halogenverbindungen aus Halogenverbindungen mit Kohlenstoffdoppelbildung;
3. Ueberführung von Dihalogenverbindungen in Monohalogenverbindungen.

1. Das Wesen des Verfahrens ist bereits durch die genannten Arbeiten bekannt geworden; es beruht darauf, daß

12. W. Börsche u. G. Heimbürger, B. 48, 850 (1915).

die organische Halogenverbindung bei Gegenwart eines Katalysators (Palladium usw.) mit Wasserstoff behandelt wird, wobei anstelle des Halogens Wasserstoff in die Verbindung eintritt.

Als Katalysatoren wurden anfangs kolloide Palladium- und Platinlösungen nach Skita benutzt, später jedoch ausschließlich fein verteilte oder auf indifferenten Stoffen — wie Bariumsulfat — niedergeschlagene Metalle verwandt, deren Trennung vom Reaktionsgemisch durch einfaches Filtrieren möglich ist. Der Ersatz des Halogens durch Wasserstoff gelang in allen untersuchten Fällen, besonders wenn für Entfernung des entstehenden Halogenwasserstoffes gesorgt wurde. Die Entfernung der entstehenden Säure etwa durch Alkalien oder Karbonate ist dort angebracht, wo die Reaktion infolge des gebildeten Halogenwasserstoffs an Geschwindigkeit stark abnimmt oder sogar zum Stillstand kommt.

2. Für den Verlauf der katalytischen Reduktion ungesättigter organischer Halogenverbindungen sind theoretisch drei Möglichkeiten denkbar:

a) Das Halogen wird entfernt und die Doppelbindung bleibt bestehen.
b) Die Doppelbindung wird aufgehoben und das Halogen bleibt in der Verbindung.
c) Der Ersatz des Halogens und die Aufhebung der Doppelbindung verlaufen gleichzeitig.

Daß der Ersatz des Halogens leichter erfolgt als die Aufhebung der Doppelbindung, konnte bei allen den Verbindungen erwartet werden, die das gleiche Verhalten bereits gegen die bisher üblichen Reduktionsmittel gezeigt haben. Reduziert man Chlorcrotonsäure mit Natriumamalgan, so erhält man Crotonsäure; dasselbe Ergebnis ergab nun auch die katalytische Reduktion im alkalischen Medium.

Doch nicht immer verläuft die Reaktion bei der Kon-

kurrenz zwischen Halogen und Kohlenstoffdoppelbindung in zwei scharf getrennten Phasen, wie bei der Chlorcrotonsäure.

So bildet sich aus o-Chlorzimtsäure bei der katalytischen Reduktion gleichzeitig o-Chlorhydrozimtsäure und Hydrozimtsäure.

Es ist wahrscheinlich, daß die Bildung der letzteren auf die Reduktion der zuerst entstandenen o-Chlorhydrozimtsäure zurückzuführen ist. Doch daß dieser sekundäre Prozeß langsamer verläuft, als die Absättigung der Kohlenstoffdoppelbindung, ergibt sich aus den relativ geringen Mengen im Reaktionsgemisch befindlicher Hydrozimtsäure.

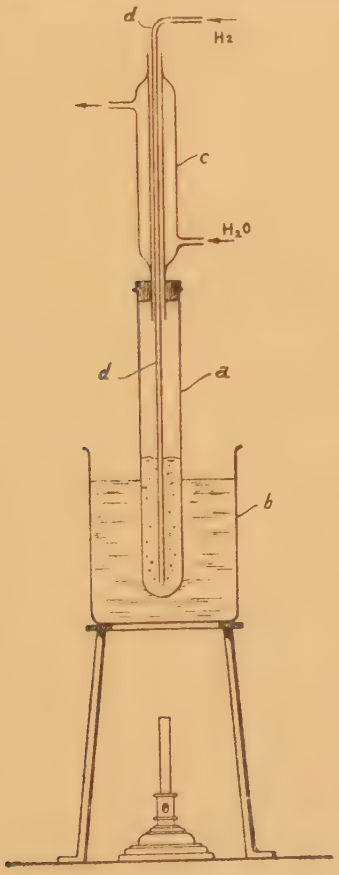
Der unter c erwähnte Fall, daß die Reaktion gleichzeitig an der Doppelbindung und am Halogen angreifen kann, findet sich bei der katalytischen Hydrierung des ω-Bromstyrols, bei welcher nach Verbrauch eines Mol Wasserstoff lediglich das Ausgangsmaterial und ein halogenfreies Produkt erhalten wurde. Der Gedanke, die bereits erwähnte hemmende Wirkung des Halogenwasserstoffs auf die Abspaltung von Halogen auszunutzen und nur die Aufhebung der Doppelbindung zu erzwingen, ließ sich jedoch nicht verwirklichen. Der Versuch, ω-Bromstyrol in bromwasserstoffhaltigem Eisessig zu ω-Bromaethylbenzol zu reduzieren, mißlang, da eine Aufnahme von Wasserstoff überhaupt unterblieb.

3. Gleichfalls ergebnislos verliefen Versuche, Dihalogenverbindungen in Monohalogenverbindungen überzuführen. So fand sich im Reaktionsgemisch, wenn man den Versuch nach Aufnahme des für den Ersatz nur eines Bromatoms nötigen Wasserstoffs unterbrach, Bernsteinsäure und unveränderte Dibrombernsteinsäure.

Er ist nicht immer nötig, den zu reduzierenden Körper im gelösten Zustande in Reaktion zu bringen, Brombenzol und Chlorcoffein konnten in wässrigem Alkali aufgeschwemmt reduziert werden.

Mit Rücksicht auf die bereits veröffentlichten Resultate anderer Forscher (l. c.) werden im experimentellen Teil nur einige der angestellten Versuche mitgeteilt.

Für die präparative Darstellung halogenfreier Verbindungen aus halogenhaltigen, bei der nur das Endprodukt der Reaktion isoliert werden soll und bei welcher sich die Feststellung des verbrauchten Wasserstoffs erübrigt, kann mit Vorteil folgende Apparatur verwandt werden:



Die Substanz bezw. die Lösung wird in ein weites ca. 20—25 cm langes Reagenzglas oder einseitig zugeschmolzenes Einschlußrohr a, das sich, falls man bei erhöhter Temperatur arbeiten will, in einem Wasser- oder Oelbade b befindet, gebracht. Das Rohr ist mit einem Kühler c, der ein weites Kühlrohr besitzt, verbunden. Durch dieses führt ein dünnes Glasrohr d von 3—4 mm lichter Weite, das vorteilhaft am unteren Ende etwas schräg abgeschnitten ist, bis auf den Boden des Einschlußrohres. Nachdem der Katalysator zugegeben ist, leitet man einen lebhaften Wasserstoffstrom, so daß man die Blasen gerade noch zählen kann, durch die Flüssigkeit. Hierdurch wird der Katalysator aufgewirbelt und in der Flüssigkeit gleichmäßig verteilt. Gleichzeitig erhitzt man das Gemisch auf die geeignete Temperatur. Hat man eine Substanz oder eine Lösung zu reduzieren, die Halogenwasserstoff wenig oder fast gar nicht löst, so kann man durch Prüfen der aus dem Kühlrohr entweichenden Gase mit Ammoniak die Gegenwart von Halogenwasserstoff feststellen und damit das Ende der Reaktion erkennen. Man fährt dann noch mit dem Durchleiten von Wasserstoff ca. 10 Minuten fort und kann dann den Rohrinhalt heiß oder kalt vom Katalysator abfiltrieren. Besonders bewährt hat sich diese Anordnung bei der Reduktion von Säurechloriden zu Aldehyden über die nachfolgend berichtet wird.

Auch für die quantitative Halogenbestimmung läßt sich diese Apparatur gut verwenden und man erhält damit schneller und bequemer gute Resultate, als nach der von Busch und Stöve oder C. Kelber angegebenen Arbeitsweise.

Die Ausführung ist dann etwa folgende:

Die abgewogene Analysenmenge, ca. 0,1—0,2 g in 20 ccm Lösungsmittel (Alkohol, Alkohol-Wasser), meist unter Zusatz von Alkali gelöst, wird in das Rohr oder auch in einen kleinen Rundkolben von ca. 100 ccm Fassungsvermögen, der mit einem doppeltdurchbohrtem Stopfen ver-

schlossen ist, durch dessen eine Oeffnung ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr bis kurz über den Boden geht und dessen andere Oeffnung mit einem kurzen, oberhalb zur Kapillare ausgezogenem Glasrohr versehen ist, um einen geringen Ueberdruck zu erzeugen und einen Substanzverlust durch einen zu lebhaften Gasstrom zu vermeiden, und dazu ca. 0,5 g Palladium-Bariumsulfat Katalysator oder Nickel aus Nickelkarbonat gegeben. Man spült mit wenigen ccm nach und leitet unter Umschütteln einen mäßig schnellen Wasserstoffstrom hindurch. Nach 15—20 Minuten ist bei den meisten Verbindungen die Reaktion beendet und man kann nach dem Abfiltrieren vom Katalysator, Auswaschen und eventuellen Ausaethern auf eine der üblichen Methoden das Halogen bestimmen.

Einige nach dieser Methode ausgeführte Analysen seien hier angeführt:

o-Chlorbenzoesäure:

Angew. Substanz: 0,1744 g. Lösungsmittel: 1/1 n-Kalilauge.

Dauer 14′, gef. AgCl. 0,1604 g,
gef. % Cl: 22,75, berechnet % Cl: 22,66.

Dibrombernsteinsäure:

Angew. Substanz: 0,1520 g. Lösungsmittel: 1/1 n-Alkoh. Kalilauge.

Dauer 16′, gef. AgBr. 0,2064 g,
gef. % Br: 57,79, berechnet % Br: 57,94.

Bromnitromalonsäuremethylester:

Statt des hier ungünstig wirkenden Alkalis wurde 0,1 g Calciumkarbonat hinzugegeben.

Angew. Substanz: 0,2284 g. Lösungsmittel: Alkohol.

Dauer 24', gef. AgBr. 0,1678 g,
gef. % Br: 31,27, berechnet % Br: 31,22.

II.

Während die Karbonsäuren im allgemeinen leicht zugängliche Verbindungen sind, ist die Darstellung der weit reaktionsfähigeren und daher wissenschaftlich wie technisch interessanteren Aldehyde meist weit schwieriger. Von vielen Seiten sind daher Anstrengungen gemacht worden, Säuren in Aldehyde umzuwandeln. Jedoch sind bisher Methoden von allgemeiner Anwendungsfähigkeit kaum gefunden worden. Vor allem lassen sie an Bequemlichkeit und Ausbeute oft sehr zu wünschen übrig.

Die noch erfolgreichste Methode, nämlich die Destillation von Karbonsäuresalzen mit Formiaten, findet ihre Grenze bei der Darstellung nicht unzersetzt destillierbarer Aldehyde.

Lange bekannt sind schon Versuche, direkt von den Säurechloriden zu Aldehyden, durch Reduktion mit nascentem Wasserstoff, zu gelangen. Kolbe[13] versuchte, durch Ueberleiten von Benzoylchloriddämpfen mit Wasserstoff über Platin Benzaldehyd zu erhalten. Im Reaktionsgemisch fand er letzteren jedoch nur in geringer Menge, vermischt mit Benzylalkohol und Benzoylchlorid, so daß dieser Versuch als gescheitert zu betrachten ist. Nicht viel erfolgreicher waren Versuche von Bayer[14] und Saytzeff[15] verlaufen.

Manchmal erreicht man — wenn auch in schlechter

13. Kolbe, J. f. pr. Chem. 4, 418 (1871).
14. Bayer, B. 2, 98 (1869),
15. A. Saytzeff, A. 171, 258; B. 9, 312 (1876).

Ausbeute — durch Reduktion[16] von Säurechloriden mit Natrium oder Natriumamalgam in feuchter aetherischer Lösung das gewünschte Ziel. Auch durch die Reduktion von Säuren[17], Säureanhydriden[18], aromatischen Amiden[19], Laktonen[20] sind bis auf letztere meist nur ganz geringe Mengen Aldehyde erhalten worden. Vom Nitril ausgehend, gelangte F. Henle[21] durch Reduktion des salzsauren Imidoaethers in aetherischer Lösung mit teilweise recht guter Ausbeute zu Aldehyden. Die Reduktion der Benzoesäure und Salicylsäure bei Gegenwart von Borsäure[22] ist — soweit bekannt — nicht auf andere Säuren übertragen worden, und die Reduktion von Aminosäureestern mit Natriumamalgam[23] ist gleichfalls auf wenige Fälle beschränkt geblieben.

Auf indirektem Wege versuchten in letzter Zeit eine Anzahl von Forschern, vom Säurechlorid ihren Ausgang nehmend, zum Aldehyd zu gelangen.

Mauthner[24] erreicht das Ziel, indem er das Säurechlorid mit Blausäure in das Nitril der Ketosäure überführt, diese zur Ketonsäure verseift, durch Erhitzen mit Anilin in das Anil überführt und letzteres mit Säuren zersetzt.

G. Merling[25] stellt aus dem Chlorid das Anilid, daraus das Phenylimidchlorid, aus diesem das Diphenylamidin und

16. Perkin u. Sudborough, Proc, Chem, Soc, 1894, 216,
17. Herrmann, A. 132, 75.
18. Linnemann, A. 148, 249.
19. Guareschi, B. 7, Ref. 1462 und Hutchinson, B. 24, 173,
20. E. Fischer, B. 22, 2204, B, 23, 373, 930,
21. F. Henle, B. 35, 3039, B. 38, 1362.
22. Weil, B. 41, 4147; Mettler, B. 41, 4148.
23. Neuberg, B. 41, 956 u. E. Fischer, B. 41, 1019, A. 368, 7.
24. Mauthner, B, 41, 920.
25. G. Merling, B. 41, 2064.

daraus das Diphenylmethylendiamin dar. Letzteres gibt bei der Spaltung mit Säuren Aldehyd.

Nach seinen Angaben ist dieses Verfahren wohlgeeignet, Aldehyde von hydroaromatischen Säuren darzustellen, stockt aber in seiner Ausbeute bei der Uebertragung auf aromatische Säuren. — Die Ausbeute an Benzaldehyd betrug ca. 20%, die an aliphatischen Aldehyden noch weniger.

Staudinger[26] stellt aus dem Säurechlorid das Imidchlorid dar, daraus die organische Magnesiumverbindung; diese gibt mit Wasser Schiffsche Base, welche weiterhin durch Säuren in den Aldehyd und Anilin gespalten wird. Doch ist auch diese Reaktion nur in wenigen Fällen anwendbar.

Bei dem in der Einleitung erwähnten Ottschen Versuche der Reduktion des Chlormaleinsäurechlorids handelt es sich, wegen des von den Säurechloriden abweichenden Baues, nicht um eine Säurechloridreduktion.

Auf Grund der obengenannten Versuche über katalytischen Halogenersatz organischer Halogenverbindungen gelang es nun, ein Verfahren auszuarbeiten, das hinsichtlich seiner Anwendbarkeit, Bequemlichkeit und vor allem der Ausbeute den Ansprüchen an eine Darstellungsmethode m. E. besser gerecht wird, als die eingangs erwähnten, zumal fast keine Umlagerungs- und Nebenprodukte zu entstehen pflegen. Es beruht auf der katalytischen Reduktion von Säurechloriden.

Die anfänglichen Versuche waren wenig ermutigend, weil theoretische Erwägungen zumeist solche Versuchsbedingungen zu erfordern schienen, welche sich späterhin als ungeeignet erwiesen. Einerseits wurde befürchtet, daß die Aldehyde bei nicht sehr vorsichtiger Hydrierung zu Alkoholen weiter reduziert würden; dann entstanden hinsichtlich der zu wählenden Lösungsmittel insofern Bedenken,

26. Staudinger, B. 41, 2217.

als die, welche am geeignetsten erschienen, wie Benzol nach Willstätter[27] als durch Katalysatorengifte verunreinigt anzusehen waren. Drittens mußte der bei der Reaktion entstehende Chlorwasserstoff, der wie die oben genannten Versuche ergeben hatten, stark hemmend auf die weitere katalytische Reduktion wirkt, entfernt werden.

Für die Ausführung der Versuche erschienen demnach folgende Gesichtspunkte maßgebend zu sein:

1. Die Anwendung niederer Temperaturen, um die Weiterhydrierung des entstandenen Aldehyds zu verhindern.
2. Das Arbeiten in geschlossener Apparatur, um den Verbrauch an Wasserstoff feststellen zu können, und so durch Unterbindung weiterer Zufuhr ebenfalls die über den Aldehyd hinausgehende Reduktion zu vermeiden.
3. Das Arbeiten ohne Lösungsmittel bezw. in einem solchen, das nicht als Katalysatorengift wirken konnte. Als solches schien nur Aether in Frage zu kommen.
4. Die Entfernung des gebildeten Chlorwasserstoffs. Zu diesem Zwecke konnte man säurebindende Mittel zuführen, die nicht wie Alkali auf das Säurechlorid mitwirken, oder den gebildeten Chlorwasserstoff von Zeit zu Zeit mit Wasserstoff fortspülen.

Die Versuche wurden hiernach mit Benzoylchlorid in zahlreichen Abänderungen durchgeführt. Sie zeigten fast alle das gleiche Bild, zunächst nur geringe, sehr träge Wasserstoffaufnahme, dann absoluter Stillstand der Reaktion. Immerhin konnten im Reaktionsprodukte geringe Mengen Aldehyd nachgewiesen werden, so daß wenigstens der Beweis für die Möglichkeit der Reaktion erbracht war. Fast schien es, als ob Benzoylchlorid selbst ein Gift sei. Als nun durch eine aetherische Lösung von Benzoylchlorid Wasserstoff gegen 8 Stunden hindurchgeleitet wurde, unter

27. Willstätter, B. 45, 1471.

Ersatz des verdunstenden Aethers und Zufügung neuen Katalysators, fanden sich nur wenige Prozente Benzaldehyd, neben verhältnismäßig viel Säure, die durch den feuchten Aether entstanden war; völlig trockner Aether lieferte jedoch nur noch Spuren von Aldehyd.

Endlich zeigten Versuche, unter wesentlich abgeänderten Bedingungen ausgeführt, den richtigen Weg. Gerade die von oben angeführten Richtlinien stark abweichenden Verbrauchsanordnungen: Das Arbeiten im offenen Gefäß, Anwendung von Benzolkohlenwasserstoffen als Lösungsmittel, hohe Temperaturen ergaben günstige Resultate. Bemerkenswert ist hierbei, daß trotz des Ueberschusses an Wasserstoff und der hohen Temperatur eine Reduktion zum Alkohol nicht erfolgt. Als hindernd hierfür ist wohl neben anderen Ursachen der Umstand anzusehen, daß der Katalysator infolge geringer Vergiftung für die Aufhebung der Doppelbindung ungeeignet wird und lediglich am labilen Chloratom angreift.

Bei den Versuchen wurde der eingangs beschriebene Apparat benutzt. Als säureabfangendes Mittel wurde Calciumkarbonat verwandt. Hier zeigte sich nun der Einfluß, den die Temperatur auf die Ausbeute und Reaktionsdauer ausübt. Das bei der Umsetzung des Calciumkarbonats zum Calciumchlorid entstehende Wasser wirkt, wie ja schon die Versuche mit feuchtem Aether ergeben hatten, stark verseifend auf das Säurechlorid, so daß bei Zimmertemperatur nur 5% Aldehyd entstanden, bei einer Reaktionsdauer von ca. 10 Stunden. Folgende Uebersicht gibt ein Bild von dem Einfluß der Temperatur auf Ausbeute und Reaktionsdauer:

Lösungsmittel	Temperatur	Ausbeute in %	Reaktionsdauer
Benzol	22°	5%	10 Stunden
Benzol	80°	15%	8 „
Tuluol	110°	45%	5 „
Xylol	140°	71%	3½ „
Cumol	170°	92%	2 „

Angewandt wurden je 3 g Benzoylchlorid, 2 g Katalysator und 1 g $CaCO_3$ und 15 ccm Lösungsmittel.

Dagegen ist es nicht vorteilhaft, ganz ohne Lösungsmittel zu arbeiten. Ein Versuch, siedendes Benzoylchlorid auf die beschriebene Weise zu reduzieren, lieferte nach 6 Stunden nur 8% Benzaldehyd. Es zeigte sich auch, daß nur trockne Lösungsmittel gute Resultate liefern, da sonst der Katalysator leicht „verschmiert" und entkräftet wird. Die Angaben von Paal, Willstätter und Busch und Stöve (l. c.), daß Benzol vergiftend wirkt, konnten nicht bestätigt werden. Es wurde das von Kahlbaum bezogene Produkt nach vorherigem Trocknen über Natriumpulver ohne nochmalige Reinigung benutzt.

Die besten Resultate und gute, mitunter fast theoretische Ausbeuten konnten endlich erzielt werden, als auf das Calciumkarbonat verzichtet wurde, da ja Chlorwasserstoff in den genannten Lösungsmitteln, zumal bei Siedetemperatur, fast unlöslich ist, also sofort nach der Entstehung entweicht und den Katalysator in seiner Wirksamkeit nicht herabsetzen kann. Auf diese Weise konnten dann folgende Säurechloride in guter Ausbeute in die dazugehörigen Aldehyde übergeführt werden: Benzoylchlorid, Butryrychlorid, Stearylchlorid, p-Carbomethoxybenzoylchlorid, Tricarbomethoxygalloylchlorid und Triacetylgalloylchlorid.

Der Wasserstoff wurde meistens einer Bombe entnommen und durch je eine Waschflasche mit $KMnO_4$ und konz. H_2SO_4 in mäßig schnellem Strom geleitet.

An und für sich empfiehlt sich ein Lösungsmittel, dessen Siedepunkt dem des Säurechlorids oder des entstehenden Aldehyds nahe liegt, wenn nicht die Aufarbeitung dadurch erschwert wird oder die hohe Temperatur verändernd auf die Substanz wirkt. So traten z. B. bei der Reduktion des Trikarbomethoxygalloylchlorids in siedendem Cumol jedes-

mal nicht unbeträchtliche Mengen Trimethylgallusaldehyd auf, der bei der langen Reaktionsdauer durch Kohlensäureabspaltung aus der Tricarbomethoxyverbindung entstanden war, eine Reaktion, die beim schnellen Erhitzen des Tricarbomethoxygalloylchlorids erst bei 204° einzusetzen pflegt.

Im Interesse eines schnellen Reaktionsverlaufes ist es vorteilhaft, nicht zuviel Lösungsmittel anzuwenden, 3—5 ccm Lösungsmittel auf 1 g Säurechlorid hat sich gut bewährt.

Busch und Stöve[28] haben die Vermutung ausgesprochen, daß $POCl_3$ vergiftend auf den Katalysator wirkt. Diese Annahme kann nicht bestätigt werden, denn es ging die Reduktion eines versehentlich schlecht gereinigten Stearylchlorids, das noch nachweisbare Mengen $POCl_3$ enthielt, gut vor sich.

Als Katalysator, der lange Zeit vollreaktionsfähig bleibt, wurde meist auf Bariumsulfat niedergeschlagenes Palladium mit 5% Metallgehalt verwandt; auch mit dem von Kelber[29] durch Reduktion von basischem Nickelkarbonat bei 310° bis 320° hergestellten Nickel wurden gute Resultate erzielt.

Die Gewinnung des Aldehyds ist nach dieser Methode recht einfach. Man filtriert den Rohrinhalt vom Katalysator ab, wäscht mit etwas Lösungsmittel nach und kann nun entweder diesem durch Bisulfitlösung usw. den Aldehyd entziehen oder durch Verdunsten des Lösungsmittels am besten im Vacuum den Aldehyd fast rein erhalten.

III.

Als somit die Möglichkeit gegeben war, in guter Ausbeute direkt von den Säurechloriden zu den Aldehyden zu

28. Busch u. Stöve, B. 49, 1071.

29. C. Kelber, B. 50, 307 (1917).

gelangen, konnte versucht werden, nach dieser Methode bisher noch nicht darstellbare Aldehyde zu erhalten. Als Beispiel eines noch unbekannten Aldehyds wurde der Gallusaldehyd gewählt. Nach den allgemeinen Methoden konnte er nicht erhalten werden, obwohl sich um seine Synthese mit dem Ausbau der Gerbstoffchemie manche Forscher, z. M. Mauthner[30], bemüht haben. M. Nierenstein[31] glaubt ihn als Spaltprodukt des Azetylleukotannins bei der Verseifung mit 1/10 n-Schwefelsäure gefunden zu haben, er hat ihn jedoch nicht isoliert, sondern durch Methylieren des Reaktionsproduktes in sein Trimethylderivat übergeführt und dieses als identisch mit dem am besten von Mauthner[32] beschriebenen Trimethylgallusaldehyd gezeigt; allerdings dürften seine Angaben nach den hiesigen Beobachtungen nicht ganz zutreffend sein.

Für die Gewinnung des Gallusaldehyds war der direkte Weg nicht gangbar, da eine direkte Chlorierung der Gallussäure zum Galloylchlorid wegen der drei freien Hydroxylgruppen nicht angängig ist. Diese mußten zuvor geschützt werden. Es konnte dies erreicht werden durch die altbekannte Methode des Azetylierens und durch die von E. Fischer[33] entdeckte und ausgebaute des Carbomethoxylierens. Da durch letztere das Säurechlorid der 3, 4, 5 Tricarbomethoxy-oxybenzoesäure[34] gut bekannt war, so wurde zuerst dieses Chlorid zum Aldehyd reduziert. Leider wohnt den Carbomethoxyderivaten keine gute Kristallisationsfähigkeit inne, die sich in diesem Falle auch störend erwies. Wollte es doch auf keine Weise gelingen, den zähen, glasklaren

30. Matthner, B. 41, 925.

31. Nierenstein, B. 42, 1122.

32. Mauthner, B. 41, 923.

33. E. Fischer, B. 41, 2875. B. 42, 215 u. a.

34. E. Fischer, B, 41, 2886,

Tricarbomethoxygallusaldehyd oder eins seiner Derivate, wie das p-Nitrophenylhydrazon usw. in kristallinischem, analysenreinen Zustande zu erhalten, so daß auf eine direkte Identifizierung verzichtet werden mußte. Bessere Erfolge schien somit der Triacetylgallusaldehyd durch die kristallisationsfördernden Azetylgruppen zu versprechen. Zu diesem Zwecke wurde das bis dahin noch nicht beschriebene Triazetylgalloylchlorid nach der üblichen Methode aus Triacetylgallussäure und Phosphorpentachlorid dargestellt. Der daraus gewonnene Aldehyd zeigt nun ebenfalls keinerlei Kristallisation, sondern stellt ebenso wie der Tricarbomethoxygallusaldehyd eine zähe, glasklare leicht gelbe Flüssigkeit dar, hingegen wurde sein p-Nitrophenylhydrazon kristallinisch erhalten.

Die Carbomethoxygruppen ließen sich nun leicht in einer indifferenten Gasatmosphäre mittels 1/1 n-Natronlauge verseifen und aus dem Reaktionsgemisch der Gallusaldehyd isolieren. Der Triazetylgallusaldehyd wurde mittels einer zuerst von E. Fischer angewandten Methode durch alkoholisches Kaliumazetat ebenfalls in einer Wasserstoffatmosphäre in guter Ausbeute zum Gallusaldehyd verseift.

Der Gallusaldehyd reiht sich mit seinen Eigenschaften an die Kette der bisher bekannten Trioxybenzaldehyde an. Er ist wie diese gut kristallisierend, wasserlöslich, hoch schmelzend, in alkalischer Lösung wird er unter Dunkelfärbung leicht oxydiert und gibt mit Eisenchlorid die charakteristische Tintenreaktion der Gallussäurederivate. Er ist eine stärkere Säure als Essigsäure, so daß in essigsaurer Lösung sein p-Nitrophenylhydrazon mit überschüssigem p-Nitrophenylhydrazin zu dem 3, 4, 5 Tri-p-Nitrophenylhydrazingallusaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon zusammentritt, das man durch Lösen in Salzsäure zum freien p-Nitrophenylhydrazon umwandeln kann. Die Schmelzpunkte dieser Substanzen sind sehr von ihrer Erhitzungsdauer abhängig. Von der Gallussäure unterscheidet sich der Aldehyd durch die Färbung,

die durch eine wässrige Kaliumcyanidlösung hervorgerufen wird; sie ist im Gegensatz zur roten Farbe der Säure gelb, und durch die gelbe Farbe, mit der konz. Schwefelsäure ihn löst.

Schließlich wurde durch erschöpfendes Methylieren mit Dimethylsulfat der Konstitutionsbeweis geführt. Das Reaktionsprodukt stimmte in allen Eigenschaften und Derivaten mit dem von Mauthner (l. c.) beschriebenen Trimethylgallusaldehyd überein.

Experimenteller Teil.

I.

Benzol aus Brombenzol.

2 g Monobrombenzol (1 Mol) wurden zu 50 ccm 2% Natronlauge (2 Mol) in die Schüttelente gebracht und dazu eine kolloidale Palladiumlösung, bereitet aus 30 mg Palladiumchlorür und ebensoviel Gummiarabicum, gegeben und unter Ueberdruck geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte sehr rasch und blieb nach einem Verbrauch von 126 ccm — berechnet 124 ccm — stehen. Durch verdünnte Säuren wurde das Colloid ausgeflockt und das Gemisch ausgeäthert, die ätherische Lösung über geglühtem Natriumsulfat getrocknet und der Aether aus einem Reagenzglase verdunstet. Die zurückbleibende klare Flüssigkeit war halogenfrei und zeigte den Siedepunkt von Benzol, nämlich 80°.

Benzoesäure aus o-Brombenzoesäure.

1. In der Ente wurde in wässriger Lösung 0,5 g o-Brombenzoesäure (1 Mol), 0,2 g NaOH (2 Mol) und eine kolloidale Palladiumlösung aus 0,03 g Palladiumchlorür mit Gummiarabicum unter Ueberdruck geschüttelt. Nach dem Verbrauch von 64 ccm Wasserstoff (berechnet 61 ccm für

23 Cel. und 760 mm Druck) unterblieb eine weitere Aufnahme von Wasserstoff. Der Lösung wurde nun das Palladium durch Ausfällen mit absolutem Alkohol entzogen und von diesem abfiltriert. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft, mit Alkohol aufgenommen und die Benzoesäure mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, abfiltriert, ausgewaschen und mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Der Schmelzpunkt von 120° stimmte mit dem der Benzoesäure überein. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1274 g Sbst.: 0,3220 g CO_2; 0,0569 g H_2O.
Ber.: C 68,82; H 4,96.
Gef.: C 68,93; H 5,00.

2. Dieselben Mengen in dem vorher beschriebenen Apparat unter Durchleiten von Wasserstoff reduziert, ergaben nach einer Viertelstunde ebenfalls fast quantitativ Benzoesäure.

Anilin aus p-Nitrobrombenzol.

1 g p-Nitrobrombenzol wurde in der Schüttelente bei Ueberdruck in 25 ccm 7% alkoholischer Ammoniaklösung mit 0,5 g Palladium-Bariumsulfat Katalysator in kurzer Zeit reduziert. Nach dem Verdunsten des Alkohols und Ammoniaks wurde der dunkle Rückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen und das übergehende Produkt durch die Chlorkalkreaktion und Ueberführung in das Azetylderivat vom Sm. 113°—114° als Anilin charakterisiert.

Caffein aus Chlorcaffein.

0,6 g Chlorcaffein wurden in 50 ccm einer wässrigen Lösung von 0,1 g NaOH suspendiert und eine kolloidale Palladium-Gummiarabicum-Lösung aus 30 mg Palladiumchlorür bereitet dazugegeben. Anfangs war bei lebhaftem Schütteln keine Einwirkung zu beobachten, dann trat nach ca. 10 Minuten ein rascher Wasserstoffverbrauch unter allmählichem Verschwinden des Chlorcaffeins ein. Nachdem 75 ccm Wasserstoff verbraucht waren, unterblieb eine weitere Wasserstoffaufnahme. (Berechnet waren für 20^0 Col. und 760 mm Druck 73,2 ccm.) Die Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, mit Alkohol extrahiert, filtriert und wieder eingedampft; der Rückstand mit Chloroform aufgenommen, dieses verdunstet und die weiße Kristallmasse aus Wasser umkristallisiert. Die langen weißen Nadeln schmolzen bei 230^0.

0,1966 g Subst.: 0,3248 g CO_2; 0,0843 g H_2O.
Ber.: C 45,25; H 4,75.
Gef.: C 45,06; H 4,80.

Crotonsäure aus Chlorcrotonsäure.

Genau 1 g reiner Chlorcrotonsäure wurde in 25 ccm 2,5% Natronlauge mit 0,5 g Palladium-Bariumsulfat Katalysator unter Ueberdruck in der Schüttelente reduziert. Nach 40 Minuten waren 210 ccm Wasserstoff absorbiert (berechnet für t^0—26^0 und b—756 mm 210 ccm). Der Versuch wurde deshalb unterbrochen, der Katalysator abfiltriert, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert, mit viel Aether wiederholt ausgeschüttelt, der aetherische Anteil über geglühtem Natriumsulfat getrocknet und durch Abdunsten des Aethers

feste Crotonsäure vom Schmelzpunkte 71° gewonnen. Im wässrigen Anteil wurde durch Titrieren mit 1/10 n-Ammoniumrhodanid das abgespaltene Halogen ermittelt. Es wurden verbraucht: 80,2 ccm statt der berechneten 82 ccm.

Derselbe Versuch wurde mit 0,5 g Chlorcrotonsäure wiederholt, nur mit der Abänderung, daß ohne Zusatz von Alkali reduziert wurde. Nach 38 Min. waren die berechneten 105 ccm (t^0—26°; b—756 mm) Wasserstoff verbraucht. Der Inhalt hatte den Geruch von Buttersäure, er wurde vom Katalysator abfiltriert, wiederholt ausgeäthert und der wässrige Teil nach Zusatz von Salpetersäure mit 1/10 n - $AgNO_3$ - Lösung titriert. Verbraucht wurden 39,6 ccm statt der berechneten 42 ccm.

Hydrozimmtsäure aus o-Chlorzimmtsäure.

1,0 g o-Chlorzimmtsäure (1 Mol) wird mit 0,6 g NaNO ($2\frac{1}{2}$ Mol) in 50 ccm Wasser gelöst und in die Ente gegeben. Nachdem in dieser die Luft verdrängt ist, wird frisch dargestellte kolloidale Palladium-Gummi-arabicum-Lösung aus 30 mg Palladiumchlorür dazugegeben und lebhaft geschüttelt. Unterbricht man nach der Absorbtion von 134 ccm Wasserstoff (t^0—21°; b—764 mm) die Reaktion, so erhält man nach dem Ansäuern, Ausäthern, Verdunsten des Aethers eine weiße Kristallmasse. Behandelt man diese mit konzentriertem KOH, so fällt das Kalisalz der Chlorzimmtsäure aus. Die freie Säure zeigte den Schmelzpunkt von 200°. Säuert man dies alkalische Filtrat an, so fällt o-Hydro-Chlorzimmtsäure vom Schmelzpunkt 96° aus.

Reduziert man die Lösung weiter, erhält man schließlich ein Produkt, das nach dem Aufarbeiten aus reiner Hydrozimmtsäure vom Schmelzpunkt 47° besteht.

Hydrierung von ω-Bromstyrol.

1. 0,5 g Bromstyrol wurden in 25,0 ccm 7% alkoholischem Ammoniak mit 0,5 g Palladium-Bariumsulfat Katalysator in der Ente geschüttelt. Es wurden 115 ccm (berechnet 12 ccm) Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren, Verdunsten des Alkohols und Ammoniaks und Lösen des Bromammoniums in Wasser wurde ausgeäthert. Der getrocknete Aether wurde verdampft. Der Rückstand war halogenfrei. Er wurde jedoch nicht näher untersucht. Nach Kelber B. 48. 456 dürfte er aus Aethylbenzol bestehen.

2. 4,5 g Bromstyrol wurden in ca. 15—20 ccm bromwasserstoffhaltigen Eisessig gelöst und in der eingangs beschriebenen Apparatur ungefähr 8 Stunden nach Zugabe von 2 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator ein lebhafter Wasserstoffstrom hindurchgeleitet. Es sollte auf diese Weise versucht werden, durch die Gegenwart von Bromwasserstoff die Halogenabspaltung zugunsten der Aufhebung der Doppelbindung zurückzudrängen oder ganz zu unterdrücken. Doch der Versuch hatte nicht das gewünschte Ergebnis, denn als nach dem Abfiltrieren vom Katalysator der Röhreninhalt in Wasser gegossen wurde und das sich abscheidende Oel mit Aether aufgenommen und durch Schütteln mit wenig Sodalösung gänzlich von der Essigsäure befreit war und nach dem Trocknen und Abdunsten des Aethers fraktioniert wurde, zeigte es sich, daß es vollständig bei 108° (22 mm) überging, demnach also aus der unveränderten Ausgangssubstanz bestand.

Bernsteinsäure aus Dibrombernsteinsäure.

1. 0,5 g Dibrombernsteinsäure wurden in 50 ccm Wasser gelöst und in der Schüttelente mit 0,5 g 5% palladiniertem

Bariumsulfat kräftig geschüttelt. Nach 42 Minuten unterblieb nach einem Verbrauch von 94 ccm Wasserstoff (berechnet 92,2 ccm für t^0—25°; b—746 mm) eine weitere Wasserstoffaufnahme. Nach dem Alfiltrieren vom Katalysator wurde die sauer reagierende Flüssigkeit wiederholt ausgeäthert und der beim Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand wiederholt aus Wasser umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 182°—183°. Ein Mischschmelzpunkt mit reiner Bernsteinsäure zeigte keine Depression.

2. Ein Versuch, durch partielle Reduktion von der Dibrombernsteinsäure zur Monobrombernsteinsäure zu gelangen, hatte nicht das gewünschte Ergebnis, vielmehr wurde nur Bernsteinsäure und unveränderte Dibrombernsteinsäure aufgefunden.

Zu diesem Zwecke wurde 1 g Dibrombernsteinsäure in 75 ccm Wasser gelöst und wie oben beschrieben reduziert. Als nach ca. 40 Minuten die Hälfte des berechneten Wasserstoffs, nämlich 92 ccm, verbraucht waren, wurde vom Katalysator abfilrtiert und wiederholt ausgeäthert. Der nach dem Verdunsten des Aethers verbleibende Rückstand wurde einige Male mit wenig lauem Wasser verrieben und abgesaugt. Es blieb Dibrombernsteinsäure im Gewicht von ca. 0,5 g ungelöst, während Bernsteinsäure in Lösung gegangen war und daraus nach dem Umkristallisieren durch den Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

II.

Benzaldehyd aus Benzoylchlorid.

1. 25 ccm gewöhnlicher Aether, in dem 6 g Benzoylchlorid gelöst waren, wurden in einem Rundkolben, der mit einem langen Kühler mit weitem Kühlrohr versehen war,

durch das ein dünnes Glasrohr bis auf den Boden reichte, gebracht und nach Zugabe von 1 g Palladium-Barium-Katalysator unter Durchleiten von Wasserstoff auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln zum Sieden erhitzt. Alle 2 Stunden wurde der verdunstete Aether ersetzt und 0,5 g frischer Katalysator hinzugegeben. Nach 8 Stunden wurde der Versuch unterbrochen, der Kolbeninhalt vom Katalysator abfiltriert, mit Aether nachgewaschen und die ätherische Lösung längere Zeit mit einer Sodalösung geschüttelt, bis das Benzoylchlorid zerstört war. Nun wurde der Aether auf die Hälfte eingedampft und mit konz. Bisulfitlösung geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Es hatte sich dann die Aldehydbisulfitverbindung abgeschieden, die abfiltriert und getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 0,21 g = 2,1% der Theorie. Aus der Bisulfitverbindung wurde der Benzaldehyd in Freiheit gesetzt und als Benzaldehydphenylhydrazon vom Sm. 152° identifiziert.

2. Als derselbe Versuch wiederholt wurde in absolutem Aether, erhielt man ebenfalls nach 8stündiger Dauer nur gegen 0,05 g Bisulfitverbindung, was einer Ausbeute von ca. 0,5% entspricht.

3. Bessere Resultate wurden erhalten in der eingangs erwähnten Apparatur mit Benzol, Toluol, Xylol oder Cumol als Lösungsmittel und Zusatz von $CaCO_3$ als säurebindendes Mittel. Der Versuch gestaltet sich dann in Xylol wie folgt:

3 g Benzoylchlorid wurden in 15 ccm trocknem Xylol gelöst, dazu 1 g Calciumcarbonat und 1 g Katalysator gegeben und in der beschriebenen Apparatur 3½ Stunden reduziert, während man das Xylol mäßig sieden ließ. Der Geruch des Benzoylchlorids war nach dieser Zeit verschwunden, es wurde nun abfiltriert, mit Xylol nachgewaschen und die Xylollösung mit konz. Bisulfitlösung geschüttelt. Es schied sich alsbald die Bisulfitverbindung aus. Die abfiltrierte und getrocknete Verbindung wog 3,2 g — 71%

Ausbeute berechnet auf Benzaldehyd. Aus der Bisulfitverbindung wurde der Benzaldehyd in Freiheit gesetzt und als Benzalphenylhydrazon vom Sm. 152° und als Benzalanilin vom Sm. 45° identifiziert.

4. Fast theoretische Ausbeute erhält man jedoch erst folgendermaßen:

Zu 5 g Benzylchlorid, gelöst in 25 ccm trocknem Xylol, wurden 2 g Katalysator gegeben und solange Wasserstoff hindurchgeleitet, wobei man das Lösungsmittel im mäßigen Sieden erhielt, bis im Kühlrande ein auf einen Glasstab gebrachter Tropfen Ammoniak keine Salmiaknebel mehr erzeugte. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 3 angegeben, die Ausbeute an Bisulfitverbindung betrug 7,3 g — 97% der Theorie. Der gewonnene Benzaldehyd wurde ebenfalls als Benzalphenylhydrazon und Benzalanilin identifiziert.

5. Ebenso wirksam wie der 5% Palladium-Bariumsulfat-Katalysator erweist sich der nach Kelber bereitete Nickelkatalysator, wie folgender Versuch zeigt:

3 g Benzoylchlorid gelöst in 15 ccm trockenem Xylol wurden mit 2 g Nickel reduziert. Während sich sonst schon beim Anwärmen das Auftreten von HCl bemerkbar macht, war hier erst beim Sieden des Xylols eine gleich lebhaft einsetzende Salzsäureentbindung zu beobachten. Nach 4 Stunden war der Versuch beendet. Die Aufarbeitung war die bereits oben angegebene. Die Ausbeute an Bisulfitverbindung betrug 5,6 g — 95% der Theorie.

6. Ohne Lösungsmittel sank die Ausbeute gleich ganz erheblich. 10 g Benzoylchlorid wurden mit 3 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator in das Einschlußrohr gebracht und im Oelbade im lebhaften Sieden erhalten, während gleichzeitig ein mäßig schneller Wasserstoffstrom hindurchgeleitet wurde. Am Kühlerende war nur eine mäßige Salmiaknebelbildung zu beobachten, die auf nur geringe Umsetzung schließen ließ. Nach 6 Stunden wurde darum der Versuch

unterbrochen. Hierauf wurde nach dem Abkühlen der Rohrinhalt mit Aether verdünnt, vom Katalysator abfiltriert und durch Sodalösung das Benzoylchlorid zerstört und aus dem Aether mittels Bisulfitlösung der Aldehyd abgeschieden. Die Ausbeute betrug 1,6 g — 8% der Theorie. Auch hier wurde durch das Phenylhydrazon der Aldehyd identifiziert.

Butyraldehyd aus Butyrylchlorid.

5 g Butyrylchlorid wurden in 25 ccm trockenem Aether gelöst und nach Zugabe von 3 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator im Einschlußrohr, dem wegen der Flüchtigkeit des Lösungsmittels und der entstehenden Verbindung ein besonders langer Kühler aufgesetzt war, auf dem Wasserbade bei nur mäßig schnellem Wasserstoffstrom reduziert. Trotzdem ließ es sich nicht vermeiden, daß der Aether ebenso wie der Aldehyd langsam verdunsteten. Nach einiger Zeit wurde deshalb wieder Lösungsmittel hinzugegeben. Als nach 6 Stunden jede Salmiaknebelbildung am Kühlerende unterblieb, wurde vom Katalysator abfiltriert. Die ätherische Lösung wurde mit konz. Bisulfitlauge geschüttelt. Nach einiger Zeit schied sich die Aldehydbisulfitverbindung kristallinisch ab. Die Ausbeute betrug 50% der Theorie.

Stearinaldehyd aus Stearylchlorid.

5 g Stearylchlorid wurden in 25 ccm Xylol gelöst und mit 2 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator der Einwirkung von Wasserstoff bei der Siedetemperatur des Xylols unterworfen. Nach 2 Stunden war die Reduktion beendet. Es wurde vom Katalysator abfiltriert, mit Benzol nachgewaschen und im Vakuum bei 110° das Benzol und Xylol verjagt.

Der leicht gelbe Rückstand wurde aus Aether wiederholt, umkristallisiert; der Sm. des Aldehyds, der aus diesem in blauweißen Blättchen kristallisierte, betrug 63°, 5. Die Ausbeute ist sehr gut. Schüttelt man die ätherische Lösung des Aldehyds lange Zeit mit konz. saurer Natriumsulfitlösung, so scheiden sich weiße Blättchen der Bisulfitverbindung aus, die sich von 143° an zu zersetzen beginnen.

0,2010 g Subst.: 0,5928 g CO_2; 0,2454 g H_2O.
Für $C_{18}H_{36}O$:
Ber.: C 80,51; H 13,53.
Gef.: C 80,43; H 13,66.

p-Carbomethoxy-oxybenzaldehyd aus p-Carbomethoxy-oxybenzoylchlorid.
$CH_3 — CO . O . O — C_6H_4 . CHO$.

4 g p-Carbomethoxy-oxybenzoylchlorid wurden in 25 ccm Cumol gelöst und mit 2 g Katalysator reduziert, während man das Lösungsmittel in mäßigem Sieden erhielt. Nach 3 Stunden traten am Kühlerende bei Gegenwart von Ammoniak keine Salmiaknebel mehr auf. Der Rohrinhalt wurde warm in einem Scheidetrichter filtriert, das Filter mit wenig heißem Benzol nachgewaschen, das Filtrat nach dem Abkühlen mit einigen ccm Sodalösung, dann mit wenig Wasser durchgeschüttelt und im Vacuum im Oelbade das Lösungsmittel verdunstet. Als Rückstand blieb ein hellbraunes, in der Kälte zähflüssiges Oel in Menge von 3,2 g — 95% der Theorie. Dieses Oel wurde im Vacuum bei 14 mm über freier Flamme fraktioniert, die mittlere Fraktion von ganz leicht hellgelber Farbe erstarrte nach einiger Zeit im Eis-Kochsalz-Kältegemisch zu radial angeordneten farblosen Nadelaggregaten, die bei +18,5° wieder schmolzen. Der

Aldehyd löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und heißem Ligroin, schwer in kaltem Ligroin und ist fast unlöslich in Wasser. Er reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung nicht.

Zur Identifikation wurde er erstens übergeführt in sein Phenylhydrazon:

p-Carbomethoxy-oxybenzalphenylhydrazon.

$$CH_3 — CO . O . O — C_6H_4 — CH = N . NH . C_6H_5.$$

0,2 g p-Carbomethoxybenzaldehyd wurden in verdünntem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Phenylhydrazin in essigasurer Lösung versetzt. Es schieden sich sofort bräunliche Flocken ab, die nach völligem Klarwerden der Flüssigkeit abfiltriert und aus Alkohol 3 mal umkristallisiert wurden. Das Phenylhydrazon kristallisiert daraus in farblosen verfilzten Nädelchen. Der Schmelzpunkt liegt bei mäßig schnellem Erhitzen bei 157°—158°, bei langsamem Erhitzen tritt schon vorher unter Braunfärbung Zersetzung ein.

0,1438 g Subst.: 0,3512 g CO_2; 0,0684 g H_2O.
Für $C_{15}H_{14}O_3H_2$:
Ber.: C 66,65; H 5,22.
Gef.: C 66,61; H 5,32.

Und zweitens verseift zum p-Oxybenzaldehyd:

1 g p-Carbomethoxy-oxybenzaldehyd wurden in Alkohol gelöst und unter gelindem Erwärmen mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis verseift. Nun wurde der Alkohol abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, angesäuert und wiederholt ausgeäthert. Der beim Verdunsten des Aethers verbleibende weiße Rückstand wurde aus wenig

Wasser umkristallisiert, gab mit Eisenchlorid Violettfärbung und schmolz bei 115°—116°.

0,1582 g Subst.: 0,3978 g CO_2; 0,0675 g H_2O.
Ber.: C 68,82; H 4,96.
Gef.: C 68,58; H 4,78.

3,4,5-Tricarbomethoxy-oxybenzaldehyd aus 3,4,5-Tricarbomethoxy-oxybenzoylchlorid.

$(CH_3.CO.O.O)_3 : C_6H_2.CHO$.

3 g Tricarbomethoxy-galloylchlorid wurden in 10 ccm über Natrium getrocknetem Xylol gelöst und bei Siedehitze mit 2 g Katalysator in Wasserstoffstrom reduziert. Nach Verlauf von ca. 3 Stunden ist die Reaktion meistens beendigt. Man filtriert vom Katalysator ab und destilliert im Vacuum auf dem Wasserbade das Lösungsmittel ab. Der Rückstand stellt eine zähe, in der Kälte spröde und klare, leicht gelbgefärbte Masse dar, in heißem Alkohol ist sie klar löslich. Beim Abkühlen scheiden sich oft unter milchiger Trübung Oeltröpfchen aus, die sich nach einiger Zeit zu weißen Flocken zusammenballen und abfiltriert werden. Diese Verbindung besitzt keinen festen Schmelzpunkt, ist halogenfrei, macht nur wenige Gewichtsprozente des gebildeten Aldehyds aus und wurde nicht näher untersucht. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt der Aldehyd zurück. Er ist leicht löslich in Alkohol, Azeton, Benzol, Aether und Chloroform, schwer löslich in heißem und fast unlöslich in kaltem Ligroin und ebenfalls unlöslich in Wasser. Er reduziert Fehlingsche- und eine ammoniakalische Silberlösung nicht. Er ist nicht kristallinisch zu erhalten, ebensowenig seine Derivate, von denen z. B. das p-Nitrophenylhydrazon ein gelb-rotes, zähes Oel darstellt.

Beim Erhitzen setzte bei 204° eine Kohlensäureentwicklung ein, die von 216° an sehr lebhaft wird und bei 0,5 g Substanz 2 Stunden unter allmähliger Dunkelfärbung und Verharzung anhielt. Aus dem Rückstand ließen sich nur Spuren einer Verbindung, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser gegen 74°—75° schmolz, gewinnen und die wahrscheinlich Trimethylgallusaldehyd darstellt.

Die gleiche Verbindung wurde erhalten, als der Versuch statt in Xylol in Cumol unter Zugabe von $CaCO_3$ ausgeführt wurde. Dem ebenfalls nach dem Abdunsten des Lösungsmittels bleibenden zähl-flüssigen klaren Rückstände konnten beim Verrühren mit viel warmem Ligroin und nachherigen Einengen der Lösung Blättchen einer Verbindung entzogen werden, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 74°—75° schmolz und ein Semicarbazon von Sm. 219° bildete. Für eine Analyse reichten die Mengen nicht aus.

Triacetylgalloylchlorid.
$(CH_3 . CO . O)_3 \equiv C_6H_2 . COCl.$

25 g Triacetylgallussäure (1 Mol) scharf getrocknet und fein pulverisiert, werden mit 21 g ($1^1/_5$ Mol) ebenfalls fein gepulvertem Phosphorpentachlorid in einem geräumigen Fraktionierkolben, der zum Schutze gegen Feuchtigkeit mit einem Chlorcalciumrohr versehen ist, durch Schütteln vermischt. Unter Erwärmen und Salzsäuregasentwicklung setzt die Reaktion alsbald ein, der Kolbeninhalt wird erst klumpig und schmilzt dann zu einer zähen Masse. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendet man die Reaktion. Die Masse ist nun leicht flüssig und von hellgelber Farbe, und die Salzsäureentwicklung hat aufgehört. Nun destilliert man im Vacuum aus einem Wasserbade von ca. 50° das Oxychlorid ab, und löst den Inhalt, der beim Abkühlen kristallinisch zu

erstarren beginnt, in der dreifachen Menge heißen, gut getrockneten Tetrachlorkohlenstoffs oder Xylols, aus dem nach dem Filtrieren beim Abkühlen das Triacetylgalloylchlorid in farblosen Kristallen sich abscheidet, die auf Ton abgepreßt und getrocknet werden. Die Ausbeute entspricht fast der Theorie.

Das Triacetylgalloylchlorid kristallisiert aus Xylol in derben farblosen, oft zu warzenförmigen Aggregaten zusammengeschossenen Nadeln, aus Tetrachlorkohlenstoff beim langsamen Abkühlen und Verdunsten in feinen Nädelchen, bei gestörter Kristallisation meist in kurzen, oft einerseits zugespitzten Balken. Es schmilzt bei 105°—106°.

Schon nach kurzer Zeit verlieren die Kristalle ihren Glanz und verwittern unter Auftreten von Essigsäure.

0,1204 g Substanz von frisch dargestelltem, 3 mal aus CCl_4 umkristallisierten Chlorid, im Chlorcalciumexsikkator aufbewahrt, verlor nach:

24	Stunden	0,4	mg	= 0,33%	an	Gewicht
2	Tagen	1,2	„	= 1,00%	„	„
3	„	2,2	„	= 1,83%	„	„
6	„	8,6	„	= 7,14%	„	„
12	„	13,2	„	= 10,96%	„	„
21	„	14,8	„	= 12,30%	„	„

Das Produkt ist fast unlöslich in Wasser, Ligroin, Petroläther, schwer löslich in kaltem Xylol und Tetrachlorkohlenstoff, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Analyse: Cl-Bestimmung:

0,2190 g Substanz, die kurze Zeit über P_2O_5 im Vacuum getrocknet waren, wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und mit 10 ccm 10% Natriumkarbonatlösung versetzt. Die Lösung blieb unter leichter Braunfärbung klar, wurde über

Nacht stehen gelassen, mit Salpetersäure angesäuert und dann wurde mit Silbernitratlösung das Halogen als Chlorsilber gefällt und im Goochtiegel zur Wägung gebracht.

0,0994 g AgCl.
Ber.: Cl 11,27.
Gef.: Cl 11,23.

C- und H-Bestimmung:
0,1084 g Subst.: 0,1977 g CO_2; 0,0354 g H_2O.
Für $C_{13}H_{11}O_7Cl$ — 314,55:
Ber.: C 49,60; H 3,53.
Gef.: C 49,74; H 3,65.

Triacetylgallusaldehyd aus Triacetylgalloylchlorid.

$(CH_3.CO.O)_3 = C_6H_2CHO$.

3 g frisch dargestelltes, gut getrocknetes Triacetylgalloylchlorid werden in ca. 10 ccm trocknem Xylol gelöst und nach Zugabe von 2 g Katalysator bei Siedehitze ein lebhafter Wasserstoffstrom durchgeleitet. Nach 4 Stunden ist die Reduktion meistens beendet. Es wird nun vom Katalysator abfiltriert, mit ca. 10 ccm heißem Benzol nachgespült und im Vacuum aus dem Wasserbade das Lösungsmittel abdestilliert. Im Kolben verbleibt der Aldehyd als hellgelbe durchsichtige, zähe, glasklare Masse, die langsam ohne Zeichen von Kristallisation erstarrt. Der Aldehyd ist leicht löslich in Alkohol, Azeton, Essigester, Benzol, Aether, Chloroform und heißem Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Wasser, Ligroin und kaltem Tetrachlorkohlenstoff.

Zur Darstellung des Triacetylgallusaldehyd-p-nitrophenylhydrazons.

$(CH_3.CO.O)_3 = C_6H_2.CH = N.NH.C_6H_4.NO_2$

erwärmt man auf dem Wasserbade eine essigsaure wässrig-alkoholische Lösung von p-Nitrophenylhydrazin und Triacetylgallusaldehyd. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Hydrazon in gelben, etwas rötlichen Kristallflocken ab. Durch Abdunsten des Alkohols kann man noch beträchtliche Mengen der Verbindung erhalten. Man kristallisiert die Verbindung aus 70% Alkohol um, sie ist dann von zitronengelber Farbe und besteht aus kreuzförmig angeordneten Fächern. Der Schmelzpunkt liegt beim raschen Erhitzen bei 186°—187° unter Zersetzung und Dunkelfärbung, nachdem schon einige Grad vorher Sinterung eingesetzt hat. Wässriges Alkali löst das Hydrazon unter Violettfärbung.

Analyse: N-Bestimmung:
0,1243 g Sbst.: V = 11 ccm, b = 762 mm, $t^0 = 20^0$ (33% KOH).
Ber.: N 10,12.
Gef.: N 10,20.

C- und H-Bestimmung:
0,1034 g Subst.: 0,2081 g CO_2; 0,0369 g H_2O.
Für $C_{19}H_{17}O_8N_3$ = 415,17:
Ber.: C 54,92; H 4,13.
Gef.: C 54,89; H 3,99.

III.

Gallusaldehyd.

$(OH)_3 = C_6H_2.CHO$.

Der Gallusaldehyd konnte erhalten werden:

1. Durch Verseifung des 3, 4, 5 - Tricarbomethoxy-oxybenzaldehyds. 8,8 g Tricarbomethoxy-gallusaldehyd werden in 100 ccm Alkohol gelöst und in einer dreifachtubulierten Woulffschen Flasche, deren mittlerer Tubus mit einem Scheidetrichter versehen ist und durch die man einen lebhaften Wasserstoffstrom leitet, mit 82 ccm 2/1 n - Natronlauge versetzt. Nun läßt man die Flasche gut eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen, kühlt wieder auf 0° ab und versetzt unter kräftigem Umschütteln mit 83 ccm 2/1 n - Schwefelsäure. Die meist hellgelbe Flüssigkeit wird in einen Fraktionierkolben gebracht, erst der Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur, dann das Wasser bei ca. 60° bis 70° Badtemperatur bis auf ca. 10—20 ccm im Vacuum abdestilliert. Der Aldehyd scheidet sich währenddessen in feinen, leicht gebräunten Nädelchen ab, die abgesaugt und mit einigen ccm eiskalten Wassers gewaschen und aus wenig Wasser mit etwas Tierkohle umkristallisiert werden. Nach dem Filtrieren und Abkühlen scheidet sich der Aldehyd in langen, feinen, seideglänzenden und stark lichtbrechenden weißen Nadeln aus. Die Ausbeute beträgt ca. 60%.

2. Durch Verseifen des 3, 4, 5 - Triacetylgallusaldehyds. 3 g Triacetylgallusaldehyd und 6,5 g Kaliumazetat werden in 50 ccm Alkohol gelöst und unter Durchleiten eines lebhaften Wasserstoffstromes 2½ Stunden am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Die Flüssigkeit färbt sich hellbraun und das Kaliumsalz des Gallusaldehyds scheidet sich in hellbraunen Flocken allmählich ab, dann wird mit 35 ccm 2/1 n - Schwefelsäure angesäuert und nach dem Erkalten vom abgeschiedenen Kaliumsulfat abfiltriert. Das Filtrat wird im Vacuum bei 50° bis auf ca. 20 ccm eingeengt. Meistens scheidet sich der Aldehyd schon in der Wärme, sonst beim Abkühlen in etwas braungefärbten feinen Nädelchen ab, die abfiltriert und mit wenigen ccm eiskalten Wassers gewaschen werden. Aus dem Filtrat kann man durch kräftiges

wiederholtes Ausäthern den geringen Rest des Aldehyds gewinnen. Die Gesamtausbeute beträgt 1,7 g — 92% der Theorie. Durch Umkristallisieren auf die oben angegebene Weise ist er leicht rein zu erhalten.

Der Gallusaldehyd kristallisiert aus Wasser mit einem Molekül Kristallwasser, das er bereits beim Aufbewahren über P_2O_5 langsam verliert, schneller im Vacuum-Trockenapparat nach Brahm und Wetzel bei der Siedetemperatur des Methylalkohols. 0,2374 g Substanz verloren nach 24 stündigem Trocknen 0,0246 g oder = 10,36% H_2O an Gewicht, berechnet für $C_7H_6O_4$ H_2O = 10,47% H_2O. Er verwittert dabei unter Gelbfärbung. Der Aldehyd schmilzt beim schnellen Erhitzen bei 212° unter völliger Zersetzung und färbt sich von 180° an bereits braun. Er ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Azeton, Benzol, Essigester und heißem Wasser. Nicht sehr löslich in kaltem Wasser und Aether, fast unlöslich in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.

100 Teile Wasser von 0° lösen 0,1 Teil Aldehyd
100 „ „ „ 50° „ 5,8 Teile „

Eine Leimlösung wird von einer wässrigen Aldehydlösung nicht gefällt. Seine Lösung in Wasser reduziert sofort ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung, nimmt beim Schütteln mit einer Kalziumzyanidlösung eine goldgelbe Farbe an, die beim Stehen schwach gelblich bleibt. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Aldehyd mit gelber Farbe. Eisenchloridlösung gibt einen tintenblauen Niederschlag.

Analyse: 0,1315 g Substanz eines im Vacuum bei 60° über P_2O_5 getrockneten, gelblichen Produktes gaben: 0,0469 g H_2O und 0,2618 g CO_2.

Für $C_7H_6O_4$ = 154,05:
Ber.: C 54,53; H 3,93.
Gef.: C 54,30; H 3,99.

Gallusaldehyd p-Nitrophenylhydrazon.
$(OH)_3 = C_6H_2 . CH : N . NH . C_6H_4 . NO_2 + H_2O$.

Eine wässrige Gallusaldehydlösung wird mit der berechneten Menge salzsauren p-Nitrophenylhydrazin, ebenfalls in Wasser gelöst, versetzt. Nach wenigen Augenblicken fällt das Hydrazon in dunkelroten Nädelchen aus, die abgesaugt und aus 70% Methylalkohol umkristallisiert werden. Das p-Nitrophenylhydrazon stellt nach mehrmaligem Umkristallisieren eine Substanz von rotgelben, goldglänzenden federförmigen Nädelchen dar, die leicht löslich in Alkohol und Azeton, wenig löslich in Chloroform und Aether, fast unlöslich in Benzol, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff und Wasser sind. Beim langsamen Erhitzen schmilzt das Produkt unscharf um 226°, beim schnellen Erhitzen zwischen 234° bis 236° unter lebhafter Zersetzung, nachdem schon einige Grad vorher Sinterung eingesetzt hat. Eine alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tief braune, etwas grünliche Farbe. Es kristallisiert mit einem Molekül Kristallwasser. Beim Aufbewahren über P_2O_5 verwittert es unter Braunfärbung. Im Vacuum-Trockenapparat bei 64° zersetzt sich die Verbindung langsam.

Analyse: N-Bestimmung:
0,0981 g Subst.: V = 11,5 ccm, t^0 = 21°, b = 763 mm (33% KOH).
Ber.: N 13,69.
Gef.: N 13,47.

C- und H-Bestimmung:
0,1346 g Subst.: 0,2502 g CO_2; 0,0527 g H_2O.
Für $C_{13}H_{11}O_5N_3 + H_2O$ = 307,13:
Ber.: C 50,79; H 4,27.
Gef.: C 50,69; H 4,38.

p-Nitrophenylhydrazinsalz des Gallusaldehyd-p-nitrophenylhydrazons.

$(NO_2 . C_6H_4 . NHNH_2 . OH)_3 \equiv C_6H_2 . CH = N . NH . C_6H_4 . NO_2$

Das Salz wird erhalten aus einer wässrigen essigsauren Gallusaldehydlösung durch Digerieren mit einer ebenfalls wässrigen Lösung des p-Nitrophenylhydrazins im Ueberschuß auf dem Wasserbade. Beim Abkühlen scheidet sich das Salz in drüsenförmigen, derben, kurzen, gelbroten Nadelbüscheln ab, die in Alkohol gelöst und durch Versetzen mit dem dreifachen Volumen Wasser ausgefällt und gereinigt werden. Es ist dann von gelbbrauner Farbe und schmilzt bei 202°—204° unter lebhafter Zersetzung.

Analyse: N-Bestimmung:
0,0940 g Subst.: ccm N = 18,60 (über 30% KOH),
$t^0 = 22^0$, b = 751 mm.
Für $C_{31}H_{32}O_{11}N_{12}$ = 748,36:
Ber.: N 22,46.
Gef.: N 22,26.

In das freie Gallusaldehyd p-Nitrophenylhydrazon wird es übergeführt durch Lösen in wenig Alkohol und Versetzen der Lösung mit verdünnter Salzsäure. Es scheidet sich das Hydrazon sofort als dunkelrotes Kristallpulver aus, das nach dem Absaugen und Umkristallisieren die oben angegebenen Eigenschaften des p-Nitrophenylhydrazons zeigte.

Methylierung des Gallusaldehyds zum Trimethylgallusaldehyd.

$(CH_3 . O)_3 \quad C_6H_2 . CHO.$

1 g Gallusaldehyd wurde in 10 ccm Wasser in einem

kleinen Stehkölbchen suspendiert und in einer Wasserstoffatmosphäre durch 11,6 ccm (4 Mol) 2/1 n-Natronlauge zur Lösung gebracht. Nachdem die Lösung in einem Wasserbade auf 50°—60° erwärmt ist, wurden unter kräftigem Schütteln allmählich 2,3 ccm (4 Mol) Dimethylsulfat hinzugegeben. Nach einer halben Stunde kräftigen Schüttelns ist die vorher gelb-braune Farbe in rein braun umgeschlagen. Zu der sauer reagierenden Flüssigkeit werden nun nochmals 5 ccm Natronlauge gegeben und unter Umschütteln mit weiteren 1 ccm Dimethylsulfat versetzt. Nach etwa 15′ Schüttelns wird langsam so lange Alkali hinzugegeben, bis die Flüssigkeit auch nach längerem Schütteln dauernd alkalisch reagiert. Der Trimethylgallusaldehyd scheidet sich langsam in glänzenden weißen Blättchen aus, die nach dem Abkühlen in Eis abgesaugt und aus viel Wasser umkristallisiert werden. Der Sm. ist 74°—75°, der mit dem von Mauthner B. 41. 923 angegebenen übereinstimmt. Durch Ausäthern der Mutterlauge werden noch ca. 0,1 g erhalten. Gesamtausbeute 0,85 g = 77% der Theorie.

Das nach den Angaben von Mauthner B. 41. 924 erhaltene ziegelrote p-Nitrophenylhydrazon des Trimethylgallusaldehyds schmilzt bei 201° 202° und zeigt die dort angeführten Eigenschaften.

0,1568 g Subst.: 0,3340 g CO_2; 0,0730 g H_2O.
Für $C_{16}H_{17}O_6N_3$ = 331,17:
Ber.: C 57,98; H 5,14.
Gef.: C 58,09; H 5,21.

Es sei mir gestattet, Herrn Geheimrat Prof. Dr. H. Thoms, dem Direktor des Pharmazeutischen Instituts, für das mir stets bewiesene Wohlwollen und für das äußerst entgegenkommende Interesse, das er mir und meiner Arbeit immer gezeigt hat, meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Ganz besonders danke ich Herrn Dr. K. W. Rosenmund, der mir die Anregung zu vorliegender Arbeit gab und mich im Verlaufe derselben aufs liebenswürdigste unterstützte.

Lebenslauf

Im Jahre 1892 wurde ich, Fritz Zetzsche, zu Berlin-Schöneberg, evangelischer Konfession, geboren; absolvierte das dortige Kgl. Prinz-Heinrichs-Gymnasium und bezog Michaelis 1911 die Kgl. Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Ostern 1912 ging ich nach Freiburg i. Ba. und kam Michaelis 1912 wieder nach Berlin. In Freiburg hörte ich Vorlesungen u. a. bei den Herren Professoren: Gattermann, Kiliani, Loevy und Windaus, in Berlin bei den Herren Professoren: Diels, Nernst, Wichelhaus, Börnstein, Knoblauch, Liebisch, Haberlandt, Riehl, Stumpf und Dessoir, gleichzeitig arbeitete ich praktisch in den Laboratorien des I. Chem. Instituts. Nachdem ich die Verbandsexamina in anorganischer Chemie im Winter 1914 bestanden hatte, siedelte ich im Sommer 1914 in das Pharmazeutische Institut nach Dahlem über, um die vorstehenden Untersuchungen auszuführen. Der Ausbruch des Krieges und meine Einziehung zum Heeresdienste unterbrach jedoch meine Arbeiten, doch war es mir möglich, im Winter 1915 das Verbandsexamen in organischer Chemie zu bestehen. Erst im Oktober 1916 konnte ich dank meiner Kommandierung an das Kgl. Militär-Versuchsamt zu Berlin meine Untersuchungen wieder aufnehmen.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 15. November 1917.